

10/53 49

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

533 549

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 6 月 10 日 (10.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/049075 A1

(51) 国際特許分類: G03G 9/087, C08G 18/66

299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015087

(22) 国際出願日: 2003 年 11 月 26 日 (26.11.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2002-343090

2002 年 11 月 26 日 (26.11.2002) JP

特願 2002-343089

2002 年 11 月 26 日 (26.11.2002) JP

特願 2002-343088

2002 年 11 月 26 日 (26.11.2002) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都 港区 東新橋 1 丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).

規則 4.17 に規定する申立て:

— US のみのための発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 宇於崎 浩隆 (UOSAKI, Hirotaka) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 武井 宏之 (TAKEI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 江村 祐二 (EMURA, Yuji) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 松岡 洋史 (MATSUOKA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BINDER RESIN FOR TONER AND ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER FOR STATIC CHARGE IMAGE DEVELOPMENT CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: トナー用バインダー樹脂及び該樹脂を用いた静電荷像現像用電子写真トナー

(57) Abstract: A polyester binder resin for toner that excels in low-temperature fixability, offset resistance, development durability, long-term storability, electrification properties, pulverizability, etc.; and a toner containing the same. The binder resin for toner is comprised of a polyester resin and, dispersed therein, a wax having a substituent selected from among a substituent of aromatic structure (representative example thereof is a group derived from a styrene compound), a carboxyl group and a hydroxyl group, or comprised of a polyester resin having the above wax introduced in the structure thereof. The toner containing the above binder resin for toner exhibits excellent capability in not only, as fundamental performance of toner, low-temperature fixability and offset resistance but also development durability, antiblocking properties and pulverizability.

(57) 要約: 本発明は、低温定着性、耐オフセット性、現像耐久性、長期保存性、帯電性、粉碎性等に優れたポリエステル系トナー用バインダー樹脂およびトナーを提供する事を目的として、検討されたものである。本発明のトナー用バインダー樹脂は、スチレン系化合物由来の基を代表例とする芳香族構造の置換基、カルボキシル基、水酸基から選ばれる置換基を有するワックスをポリエステル樹脂に分散させたり、上記のワックスをポリエステル樹脂構造に導入した構成を持つ。このため、本発明のトナー用バインダー樹脂を用いたトナーは、トナーの基本的な性能である低温定着性、耐オフセット性のみならず、現像耐久性、耐ブロッキング性、粉碎性にも優れた性能を示す。

WO 2004/049075 A1

-1-

明 細 書

トナー用バインダー樹脂及び該樹脂を用いた静電荷現像用電子写真トナー

技術分野

本発明は、電子写真、静電印刷等において静電荷像を現像するために用いられる電子写真用トナーに関する。

背景技術

オフィスオートメーションの発展に伴い、電子写真法を利用した複写機やプリンターの需要は急激に増加しており、それらの性能に対する要求も高度化している。一般に、複写機やプリンターに於ける電子写真法は、光感光体上に静電氣的潜像を形成し、ついで潜像を、トナーを用いて現像し、紙などの被定着シート上にトナー画像を転写した後、熱ロールで加熱圧着する方法（熱ロール定着方式）が行われている。この熱ロール定着方式においては、消費電力等の経済性の向上、複写速度の上昇、用紙等のカール防止等のため、より低温で定着可能な定着性の良好なトナーが要求されている。一方で、熱ロール定着方式においては、熱ロール表面とトナーが熔融状態で接触するため、トナーが熱ロール表面に付着転移し、次の被着シートにこれが再転移して汚す、所謂オフセット現象という問題が生じる。このオフセット現象を発生させないことも、重要なトナー性能への要求の一つである。さらには、複写機、プリンターの高速化に伴い、帯電部位の高性能化の要求も高まってきている。すなわちトナーに対し、より高度な耐久性が必要とされてきており、長期耐刷安定性が必要になりつつある。

また、近年、人口の増加に伴いエネルギーの使用が拡大し資源の枯渇化に伴って、省資源・省エネルギー・資源のリサイクル等が叫ばれてきている。PETボトルについても、各自治体のリサイクルを行い始めて、各種衣料や容器に利用され始めており、リサイクルP・E・Tの再利用の要望も高い。

このような要求に対して、従来技術では、トナー用バインダー樹脂の分子量や分子量分布を改良したもの等の提案がなされている。具体的には、結着樹脂を低分子量化し、定着温度を低くしようとする試みがなされた。しかしながら、低分子量化することにより融点は低下するが、同時に樹脂の凝集力も低下するため、定着ロールへのオフセット現象が発生する。この問題を防ぐため、高分子量の樹脂と低分子量の樹脂を混合使用して分子量分布を広くしたものを該バインダー樹脂として用いる方法や、あるいは、さらにバインダー樹脂の高分子量部分を架橋させたりすることなどが行われている。しかしながらこの方法においては、樹脂の粘度が上昇してしまい、逆に、定着性を満足させることが困難となる。

上記手法を用いたトナー用バインダー樹脂としては、一般に、スチレン-アクリル系樹脂（例えば、特公昭 5 5-6 8 9 5 号公報、特公昭 6 3-3 2 1 8 0 号公報、米国特許第 5, 0 8 4, 3 6 8 号明細書等）やポリエステル樹脂（例えば、特開昭 6 1-2 8 4 7 7 1 号公報、特開昭 6 2-2 9 1 6 6 8 号公報、特公平 7-1 0 1 3 1 8 号公報、米国特許第 4, 8 3 3, 0 5 7 号明細書等）やポリオール樹脂等（例えば、特開平 1 1-1 8 9 6 4 7 号公報等）が主として用いられている。

しかしながら、これらの方法では、熱定着ロールからの熱量が十分に伝わり難い高速複写機や小型複写機では十分な効果が得られていない。すなわち、オフセット現象を防止する目的で、重量平均分子量の高いものや、架橋を施したものを使用すると樹脂の粘度が高くなり、定着性が悪化する。

このような要求を達成するためにトナー中にパラフィンワックス、低分子量ポリオレフィン等を離型剤として添加する方法がある。スチレン系の結着樹脂を使用する場合には特開昭 4 9-6 5 2 3 2 号公報、特開昭 5 0-2 8 8 4 0 号公報、特開昭 5 0-8 1 3 4 2 号公報等の技術が開示されている。しかしながら、オフセット現象を改善する反面、耐ブロッキング性を悪化させたり、現像性が悪化したりしていた。さらに、ポリエステル樹脂の場合には、上記の離型剤を適用しても効果は少なく、使

用量を多くすると現像剤の劣化が早いことも確認されている。

また、特殊なワックスを使用することにより、トナー性能の改善を図ろうとする試みもなされており、特開昭59-174853号公報、特開平10-186722号公報、特開2000-1532号公報等の報告がある。しかしながら、市場からはより高い性能のトナーを求められている。

このように、十分な定着性、耐オフセット性を持ち、なおかつ、高画質の複写画像を提供することが可能な現像剤を提供するためには、上述の現像剤に十分な電子写真特性を付与する必要がある。現在までに、複写画像の高画質、高精細化を図るために、種々の手法が試みられてはいるものの、特に上述した欠点を改善し、市場の要求に対応可能なトナーは現在までのところ得られていなかった。

発明の開示

従って、本発明の課題は、従来からトナーに要望されている上記諸特性を満たす静電荷像現像用電子写真トナーを提供する事である。より具体的には、熱ロール定着方式においてオフセット防止液を塗布することなくオフセット現象が防止され、かつより低い定着温度で定着できるトナー用バインダー樹脂を提供することが本発明の課題である。

本発明の他の目的は、長期間安定した現像画像を形成することができるトナー用バインダー樹脂を提供することである。

本発明の他の目的は、優れた耐久性により3 μ m未満の微粉発生量を少量に抑えつつ、重量平均粒径を10 μ m以下にできるトナー用バインダーを提供することである。

本発明の更に他の目的は、上記の様な性能を実現できる静電荷像現像用電子写真トナーを提供することである。

本発明者等は、これらの課題を解決するために鋭意検討した結果、従来の技術では到達出来なかった、優れたトナー用バインダー樹脂を見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

(1) ポリエチレンテレフタレート (P E T) および／またはポリブチレンテレフタレート (P B T) と、

多価カルボン酸と、

多価アルコールと、

炭素数 6 ～ 7 5 0 の芳香族構造を有する置換基、水酸基、カルボキシル基から選ばれる基を有するワックス (c 1) と、

ポリイソシアネート (d)

とから得られるトナー用バインダー樹脂であり、

(2) 好ましくは、ワックス (c 1) が、ポリエチレンワックスとステレン系化合物とから得られる変成ポリエチレンワックス (c 3) であることを特徴とするトナー用バインダー樹脂であり、

(3) 好ましくは、ワックス (c 1) が、水酸基および／またはカルボキシル基を有するワックス (c 4) であることを特徴とするトナー用バインダー樹脂であり

(4) 好ましくは、下記 (I) の要件を満たすポリエステル樹脂 (a 3) と、

ポリイソシアネート (d)

とから得られることを特徴とするトナー用バインダー樹脂であり、

(I) ポリエステル樹脂 (a 3) は、ポリエチレンテレフタレート (P E T) および／またはポリブチレンテレフタレート (P B T) と、

多価カルボン酸と、

多価アルコールと、

水酸基および／またはカルボキシル基を有するワックス (c 4) とから得られるポリエステル樹脂である。

(5) 少なくとも下記 (I I) の要件を満たすポリエステル樹脂 (a 4) と、

炭素数 6 ～ 7 5 0 の芳香族構造を有する置換基を有するワックス (c 2) とからなる静電荷像現像用電子写真トナーであり、

(I I) ポリエステル樹脂 (a 4) は、ポリエチレンテレフタレート (P E T) および／またはポリブチレンテレフタレート (P B T) と、多価カルボン酸と、多価アルコールと、とからなるポリエステル樹脂 (a 1) と、ポリイソシアネート (d) とから得られるポリエステル樹脂である。

(6) 上記のトナー用バインダー樹脂を含む静電荷像現像用電子写真トナーである。

本願発明のトナー用バインダー樹脂およびそれを用いたトナーは、優れた低温定着性を実現しつつ、耐オフセット性の他、耐ブロッキング性、現像耐久性にも優れるので、その工業的価値は大きい。

発明を実施するための最良の形態

本発明のトナー用バインダー樹脂は、ポリエチレンテレフタレート (P E T) および／またはポリブチレンテレフタレート (P B T) と、多価カルボン酸と、多価アルコールと、炭素数 6 ～ 7 5 0 の芳香族構造を有する置換基、水酸基、カルボキシ基から選ばれる基を有するワックス (c 1) と、ポリイソシアネート (d) とから得られる樹脂である。以下、本発明のトナー用バインダー樹脂を構成する成分を詳細に説明する。

(ワックス (c 1))

本発明に用いられるワックスは、炭素数 6 ～ 7 5 0 の芳香族構造を有する置換基、水酸基、カルボキシ基から選ばれる基を有するワックス (c 1) である。

上記のワックス (c 1) としては、公知の物を制限なく使用する事が出来る。具体的な例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブ

テン等の低分子量ポリオレフィン類、加熱により軟化点を有するシリコーン類、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等のような脂肪族アミド類やセラミックワックス、ライスワックス、シュガーワックス、ウルシロウ、蜜蝋、カルナバワックス、キャンデリラワックス、モンタンワックス等の天然ワックス、フィッシュアトロプシュワックス等を変性したワックスが挙げられる。上記の変成前の低分子量ワックスとしてとして市販のものをを用いることができる。上記のポリエチレンワックスとしては、より具体的にはエチレン由来の構造単位を主構成構造単位とするものであって、エチレンの単独重合体のほか、エチレンと通常10モル%以下のほかの α -オレフィンモノマーとの共重合体を含むワックスである。ここで他の α -オレフィンモノマーとしては、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、4-メチル-1-ヘキセン、1-オクテン、5-メチル-1-ヘプテン、1-デセン、などを挙げることができる。これらの中ではエチレンの単独重合体からなるポリエチレンワックス、エチレン・プロピレンワックスおよびエチレン・1-ブテンワックス、エチレン・4-メチル-1-ペンテンワックスが好ましく、特にエチレン単独重合体であるポリエチレンワックスが好ましい。

上記のワックスの変成方法としては、公知の方法を制限無く用いることが出来る。具体的には下記のような方法を例示できる。例えば、炭素数6～750の芳香族構造を有する置換基を有するワックス(c2)を得るには、上記のワックスと芳香族構造を有する化合物とをラジカル反応を用いてグラフトする方法が挙げられる。上記のグラフト前のワックスとして、ポリエチレンワックスの酸化物も用いることが出来る。この場合の酸素含有量は、通常10質量%以内である。上記の芳香族構造を有する化合物として好ましくは、スチレン、 α -メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、ビニルトルエン、4-スルホンアミドスチレン、4-

スチレンスルホン酸などスチレン系化合物やスチレン系化合物由来の高分子が挙げられる。他の方法としては、スチレン系化合物由来のマクロモノマーとオレフィンとを共重合させる方法などが挙げられる。これらの中でも、製法の簡便さ、コストなどの点から、ワックスと芳香族構造を有する化合物とをラジカルでグラフト反応させる方法が好ましい。

本発明のワックス (c 2) は、原料ワックス 100 質量部に対し芳香族構造を有する置換基が 3 ~ 80 質量部の範囲にあることが好ましく、より好ましくは 5 ~ 75 質量% の範囲である。上記ワックス (c 2) 中の芳香族構造の置換基が、原料ワックス 100 質量部に対して 3 質量部未満のものは定着ロール、感光体が汚れやすくなることがある。また、ポリエチレンワックス 100 質量部に対してスチレン化合物由来の部位が 80 質量部を越えると、オフセット現象が生じることがある。

本発明のワックス (c 2) の芳香族構造を有する置換基の炭素数は、6 ~ 750 であり、より好ましくは 20 ~ 400 であり、更に好ましくは 30 ~ 300 である。

本発明のワックス (c 2) の性状は、上記原料ワックスでほぼ制御することが出来る。上記原料ワックスの性状としては、数平均分子量 M_n が 400 ~ 2500 の範囲にあることが好ましく、500 ~ 1700 の範囲にあることがより好ましい。また、分子量分布 M_w / M_n が 1.1 ~ 2.2 の範囲にあることが好ましい。 M_n が上記下限未満であると低分子量物の存在により、トナーの貯蔵安定性が悪化することがある。また、上限を越えると高分子量物の存在により、最低定着温度が上昇したり、オフセット現象が生じることがある。また、 M_w / M_n が上記上限を越えると、低分子量物と高分子量物との存在により、貯蔵安定性が悪化したり、オフセット現象が起こることがある。

本発明のワックス (c 2) としてより好ましいものは、ポリエチレンワックスとスチレン系化合物とから得られる変性ポリエチレンワックス (c 3) である。

ワックス (c 1) のその他の例としては、水酸基および／またはカル

ボキシル基を有するワックス（c 4）であり、公知の物を制限なく使用する事が出来る。ワックス（c 4）の好ましい製造方法としては、下記のような方法が挙げられる。

- ・ 熔融状態のワックスを酸素と接触させて酸化させ、COOH基やOH基を導入する方法。
- ・ カルボン酸やその無水物とワックスとを、好ましくはラジカル開始剤の存在下で反応させる方法。上記のカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等の二重結合を有するカルボン酸やその無水物を用いることが好ましい。
- ・ OH基を有するカルボン酸エステルなどとワックスとを、好ましくはラジカル開始剤の存在下で反応させる方法。上記のカルボン酸エステルとしては、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、マレイン酸エステル類、フマル酸エステル類等の二重結合を有するカルボン酸エステル類を用いることが好ましい。

上記のワックス（c 4）は、カルボキシ基やOH基がワックス一分子中に複数個含有される物を含むことが好ましい。上記の様なワックスは、後述する重縮合やポリイソシアネート（d）との反応によってポリエステル樹脂を製造する際に、ポリエステル樹脂の側鎖だけでなく骨格にも導入され、より高い性能向上効果を発現することが期待できるのがその理由である。

（ポリエステル樹脂）

本発明のトナー用バインダー樹脂は、ポリエステル樹脂構造を含有している。また、上記のポリエステル樹脂構造は、少なくともPETおよび／またはPBTと、多価カルボン酸、多価アルコールとから得られる。好ましい方法としては、上記の成分を重縮合反応や解重合と重縮合を組み合わせた反応を行う方法が挙げられる。

上記のポリエステル樹脂構造は、好ましくは後述する少なくともPETおよび／またはPBTと、多価カルボン酸と、多価アルコールとから得られるポリエステル樹脂（a 1）とポリイソシアネート（d）との反

応によって、本発明のトナー用バインダー樹脂に導入される。また、PETおよび／またはPBTと、多価カルボン酸と、多価アルコールと、ワックス(c1)とから得られるポリエステル樹脂(a2)とポリイソシアネート(d)との反応によって、上記のポリエステル樹脂構造がトナー用バインダー樹脂に導入されるのも、好ましい態様の一つである。上記のポリエステル樹脂(a2)としては、ワックス(c1)として水酸基および／またはカルボキシル基を有するワックス(c4)を用いて得られるポリエステル樹脂(a3)であることが好ましい。

上記の多価カルボン酸としては、2価のカルボン酸、その酸無水物が挙げられる。また、分子量を調整する目的でモノカルボン酸及び3価以上のポリカルボン酸を用いることもできる。

ここで言う酸成分としては、具体的には例えばテレフタル酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などのアルキルジカルボン酸類、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸などのベンゼンジカルボン酸類、これらジカルボン酸の無水物或いは低級アルキルエステルなどを挙げることができる。また、分子量を調整する目的でモノカルボン酸及び三価以上のポリカルボン酸を用いることもできる。モノカルボン酸で好ましいものとしては、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の脂肪族モノカルボン酸が挙げられ、分岐していても、不飽和基を有していてもよい。また、これら脂肪族モノカルボン酸は、ガラス転移点を下げる性質があるため、ガラス転移点調節のために用いることも出来る。ガラス転移点を維持する場合等は、安息香酸やナフタレンカルボン酸などの芳香族モノカルボン酸を用いてもよい。ポリカルボン酸としてはトリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの酸無水物などが挙げられる。また、上記の酸の低級アルキルエステルを用い、エステル交換反応でポリエステル構造を形成することも可能である。

上記の多価カルボン酸の中では、テレフタル酸、イソフタル酸が好ま

しく、特に好ましくはテレフタル酸である。

また、多価アルコール成分としては、ジオール、3価以上の多価アルコール成分が挙げられる。例えばエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサジオールなどのアルキルジオールや、水添ビスフェノールA、シクロヘキサジメタノールなどの脂環式ジオール、ビスフェノールF、ビスフェノールS誘導体、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどとビスフェノールF、ビスフェノールSとの反応物であるアルキレンオキサイドや、ビスヒドロキシエチルテレフタル酸やビスヒドロキシプロピルテレフタル酸、ビスヒドロキシブチルテレフタル酸などのジカルボン酸低級アルキルエステルである芳香族ジオールなどが挙げられる。また、ビスフェノールA・エチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA・プロピレンオキサイド付加物などのビスフェノールAアルキレンオキサイドなどのビスフェノールA誘導体が挙げられる。また、分子量を調整する目的でモノアルコール及び三価以上のポリオールを用いることもできる。モノオールで好ましいものとしては、オクタノール、デカノール、ドデカノール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアシルアルコールなどの脂肪族モノアルコールなどが挙げられ、分岐していても、不飽和基を有していてもよい。三価以上のポリオールとしては、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ソルビット、ソルビタンなどが挙げられる。ポリイソシアネートで鎖伸長する際に十分に高分子化させるために、少なくとも1種類以上の三価以上のポリオールを含有することが好ましい。この三価以上のポリオール成分は、通常全アルコール成分を基準にして0.5モル%未満である場合には、後述するポリイソシアネート(d)で鎖伸長する

際に高分子化が起こり難く、耐オフセット性や耐久性が不十分となることがある。また逆に20モル%を越えるとゲル化し易くなり、重縮合反応速度が極端に低下することがある。このため、三価以上のポリオール成分は、全アルコール成分の0.5～20モル%の量で用いることが好ましく、さらには2～20モル%とすることがより好ましい。

本発明のトナー用バインダー樹脂の製造には、PETおよび／またはPBTを用いる。上記のPETやPBTは、分子量分布、組成、製造方法、使用する際の形態等に制限されることはないが、重量平均分子量で30000～90000程度のものである事が好ましい。また環境問題の面からはリサイクル品を用いることが好ましい。リサイクル品は例えばフレーク状に加工した物が好適に用いられる。また、リサイクル品に制限されることはなく、工場より排出したオフスペックの繊維クズやペレットを用いても良い。

本発明に係る上記の重縮合反応や解重合反応は、窒素ガス等の不活性ガス中での、例えば無溶剤下高温重縮合、溶液重縮合等の公知の方法により行うことができる。反応に際しての上記の多価カルボン酸と多価アルコールの使用割合は、前者のカルボキシル基に対する後者の水酸基の割合で0.7～1.4であることが一般的である。PETおよび／またはPBTを構成するテレフタル酸由来の部位、エチレングリコール由来の部位、ブチレングリコール由来の部位は、それぞれ上記の多価カルボン酸と多価アルコールと見なし、多価カルボン酸と多価アルコールの使用割合が決定される。

具体的な重縮合反応や解重合反応の態様をポリエステル樹脂(a1)の製法を例として説明する。ポリエステル樹脂(a1)の製造方法は、PETおよび／またはPBTを上記のアルコール存在下に解重合反応した後、残りの上記アルコールおよび酸成分を添加し、重縮合反応を行う方法や、PET、PBTと上記アルコール、酸成分を一括で仕込み、解重合反応と重縮合反応を同時に行う方法を好ましい例として挙げることができる。

本発明におけるポリエステル樹脂（a 1）は酸化や水酸基価の異なる2成分以上を組み合わせ用いることも可能である。

また、上記の方法に於いて、PETやPBT、上記アルコール成分、上記酸成分の他に、ワックス（c 1）も酸成分や、アルコール成分と同様に用いる方法が、ポリエステル樹脂（a 2）の好ましい製造方法として挙げられる。

本発明におけるポリエステル樹脂（a 2）は酸化や水酸基価の異なる2成分以上を組み合わせ用いることも可能である。

本発明に係る重縮合反応や解重合反応においては、特にPETを用いることが好ましく、PET中のエチレングリコール成分を含む全アルコール成分に対して、PET中のエチレングリコール成分が5～90モル%となる条件で重縮合を行うことが好ましい。このとき、反応温度は200～270℃であることが好ましく、更には220～260℃であることが好ましい。反応温度が200℃以下の場合、PETの溶解性が悪化し反応時間が延びることがある。反応温度が270℃以上の場合、原料の分解が激しくなることがある。

本発明におけるポリエステル樹脂（a 2）の製造に用いられるワックス（c 1）の使用量は上記の多価カルボン酸、多価アルコール由来の部位100質量部に対し、0.1～20質量部が好ましく、特に、0.1～10質量部が好ましい。0.1質量部未満では、ワックスによる性能向上効果が充分でないことがある。一方、20質量部を越えると、定着ロールあるいは感光体が汚染されることがある。

本発明におけるポリエステル樹脂の好ましい水酸基価は、4～100KOHmg/gである。好ましい下限値は10KOHmg/gであり、好ましい上限値は、60KOHmg/gである。上記した様な水酸基価の異なる2成分以上のポリエステル樹脂を用いる場合、全体で上記の範囲内にあれば良く、各ポリエステル樹脂については上記の範囲にある必要はない。

水酸基価が4KOHmg/g未満では、耐オフセット性が不十分であ

ることがあり、 100 KOHmg/g を超えると、定着性が不十分であることがある。

また、水酸基価の異なる2成分以上のポリエステル樹脂を用いる場合、水酸基価が 15 KOHmg/g 以上、より好ましくは 30 KOHmg/g 以上のポリエステル樹脂と、水酸基価が 15 KOHmg/g 以下、より好ましくは 10 KOHmg/g 以下のポリエステル樹脂を少なくとも含むことが定着性と耐オフセット性のバランスから好ましい。

(ポリイソシアネート (d))

本発明において使用されるポリイソシアネート (d) としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネートなどのジイソシアネートなどが挙げられる。また、その他三価以上のポリイソシアネートを用いることも可能である。

上記ポリイソシアネート (d) は、ポリエステル樹脂 (a1) ~ポリエステル樹脂 (a3) 等のポリエステル樹脂の水酸基1モル当量に対してイソシアネート基として0.2~2モル当量使用されることが好ましく、さらには0.5モル当量~1.5モル当量であることが好ましい。0.2モル当量未満であると耐オフセット性が充分でないことがあり、2モル当量を超えると製造される樹脂中に未反応のポリイソシアネートが残存する可能性があり、安全性の面で問題となることがある。

(トナー用バインダー樹脂)

本発明のトナー用バインダー樹脂は、好ましくは上記の様なポリエステル樹脂とポリイソシアネート (d) と必要に応じてワックス (c1) とから得られる。その反応方法に特に制限はなく、通常の反応器で攪拌させながら上記の成分を接触させ、反応を行っても良く、押出機中で熔融混練させながら反応させても良い。また、ポリイソシアネート (d) 存在下で上記の重縮合する方法等を用いても良い。

具体的には、少なくともポリエステル樹脂 (a1) とワックス (c1)

とポリイソシアネート（d）とを反応させる方法が挙げられる。より詳しくは、

（１）ポリエステル（a 1）とワックス（c 1）とを反応もしくは接触させたものをポリイソシアネート（d）と反応させる方法、

（２）ワックス（c 1）とポリイソシアネート（d）とを接触もしくは反応させたものをポリエステル樹脂（a 1）と反応させる方法を例示することが出来る。ここで、肝要なことはワックス（c 1）がワックス（c 4）の場合、ポリイソシアネート（d）が反応した後に接触させると、本発明の効果が得られないことである。これは、ポリイソシアネート（d）が主としてポリエステル樹脂のCOOH基やOH基と反応するため、ポリイソシアネート（d）が反応した後は、ワックス（c 4）がポリエステル樹脂骨格に導入され難くなるためと推測される。

他の具体的な方法としては、ポリエステル樹脂（a 2）とポリイソシアネート（d）とを反応させる方法である。また、上記の全ての成分の存在下に解重合、重縮合反応とウレタン反応を同時進行させる方法も例示できる。

押出機を使用した方法として、より詳細には、ポリエステル樹脂を二軸押出機に供給して混練し、更に混練搬送中の樹脂混合物にポリイソシアネート（d）や必要に応じてワックス（c 1）を注入して熔融混練する方法を挙げることが出来る。上記の二軸押出機以外に、単軸押出機、スタティックミキサー、プラストミル等を用いることも出来る。

上記の反応温度の好ましい範囲は、100～200℃、更に好ましくは140℃以上であり、190℃以下である。100℃未満の場合、ウレタン伸長反応が不十分となり耐オフセット性が悪化する場合があり、200℃を超える場合、樹脂が熱や押出機のシェアにより分解する場合がある。

上記のポリイソシアネートとポリエステル樹脂、好ましくは、ポリエステル樹脂（a 1）とワックス（c 1）との反応におけるワックス（c 1）の使用量は、上記のポリエステル樹脂100質量部に対し、0.1

～20質量部が好ましく、特に、0.1～10質量部が好ましい。0.1質量部未満では、ワックスによる性能向上効果が充分でないことがある。一方、20質量部を越えると、定着ロールあるいは感光体が汚染されることがある。

本発明のトナー用バインダー樹脂は、本発明の目的を損なわない範囲で他の成分を含んでいても良い。この例としては、ワックスが挙げられる。上記のワックスとして、ワックス(c1)の他、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類、加熱により軟化点を有するシリコーン類、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等のような脂肪族アミド類やセラミックワックス、ライスワックス、シュガーワックス、ウルシロウ、蜜蝋、カルナバワックス、キャンデリラワックス、モンタンワックス等の天然ワックス、フィッシャートロブシュワックス等の合成ワックス及びそれらの変性物が挙げられる。上記ポリオレフィンワックスに相当するものの具体的商品名としては、三井化学社製ハイワックス800P、400P、200P、100P、720P、420P、320P、405MP、320MP、4051E、2203A、1140H、NL800、NP055、NP105、NP505、NP805等を例示することができる。これらを用いることにより、低温定着特性、耐オフセット性を更に改善出来ることがある。上記ワックスの添加量は、トナー用バインダー樹脂中に0～20質量%の範囲であることが好ましい。

上記のワックスは、本発明のトナー用バインダー樹脂の製造時、又は製造後、さらには後述するトナーを製造する時点のいかなる段階でも用いることができる。

本発明の上記トナー用バインダー樹脂とともに用いることのできる他の樹脂としては、従来静電荷像現像用トナーのバインダー樹脂として公知のものであればいずれでもよく、例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルト

ルエン共重合体、スチレンービニルナフタレン共重合体、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体、スチレンー α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンービニルメチルエーテル共重合体、スチレンービニルエチルエーテル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーアクリロニトリルーインデン共重合体等のスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、上記樹脂以外のポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂、架橋されたスチレン系共重合体等の樹脂が挙げられる。

本発明に用いられているトナー用バインダー樹脂の T_g は $40 \sim 70^\circ\text{C}$ であることが好ましい。 40°C 未満ではトナーがブロッキングと呼ばれるトナー粒子の凝集を起こすことがあり、 70°C より高いと定着性が悪化する事がある。

本発明に用いられているトナー用バインダー樹脂は、そのテトラヒドロフラン（THF）可溶成分の M_w/M_n が、 $4 \sim 100$ であることが好ましく、 $6 \sim 60$ であるとより好ましい。 4 未満では耐オフセット性が不足する事がある。また、 100 より大きくなると、定着性が悪化する事がある。上記の M_w/M_n 値は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により後述する条件下にて測定される値である。

本発明に用いられているトナー用バインダー樹脂は、そのTHF可溶成分をGPCで評価したときのピーク分子量は $1000 \sim 30000$ であることが好ましいが、 $1000 \sim 20000$ がより好ましく、更に好ましくは $2000 \sim 15000$ である。 1000 未満では耐オフセット性や機械的耐久性が充分でないことがあり、 30000 より大きいと、定着性が不足することがある。

本発明に用いられているトナー用バインダー樹脂は、THF不溶成分が、0～40質量%含まれていることが好ましい。さらには、5質量%を超える量であることが好ましい。またより好ましい上限値は、30質量%である。THF不溶成分量が40質量%を超えると、定着性が悪化する事がある。本発明のバインダー樹脂は、好ましくはウレタン反応により形成されたTHF不溶成分を含んでいるため、良好な定着性を損なうことなく良好な耐オフセット性が発現できるだけでなく、トナー製造の際の混練時にも樹脂の切断を受けにくく、トナー化前後での物性変化が極めて少ない。また、イソシアネート化合物由来の構造単位は高い分子間結合力を有しているので、良好な機械的耐久性を得ることができる。

本発明に用いられているトナー用バインダー樹脂の密度は、1.20～1.27 g/cm³であることが好ましい。1.20 g/cm³未満では機械的耐久性が悪化する事があり、1.27 g/cm³より大きいと粉砕性が悪化し生産性の面で好ましくない場合がある。

(トナー)

本発明の静電荷像現像用電子写真トナーは、上記のトナー用バインダー樹脂と荷電制御剤、着色剤、磁性体などからなる。

荷電制御剤としては、公知の荷電制御剤を単独でまたは併用することができる。荷電制御剤は、トナーを所望する荷電量とするに必要な量であればよく、例えばトナー用バインダー樹脂100質量部に対して0.05～10質量部程度とするのが好ましい。正荷電制御剤としては、例えばニグロシン系染料、第4級アンモニウム塩系化合物、トリフェニルメタン系化合物、イミダゾール系化合物、ポリアミン樹脂などが挙げられる。また、負荷電制御剤としては、Cr、Co、Al、Feなどの金属含有アゾ系染料、サリチル酸金属化合物、アルキルサリチル酸金属化合物、カーリックスアレーン化合物などが挙げられる。

本発明の静電荷像現像用トナーにおいて用いることができる着色剤としては、従来トナーの製造において用いられる公知の着色剤がいずれも使用可能であり、これら着色剤の例としては、脂肪酸金属塩、種々のカ

ーボンブラック、フタロシアニン系、ローダミン系、キナクリドン系、トリアリルメタン系、アントラキノ系、アゾ系、ジアゾ系などの染料があげられる。着色剤は、単独で或いは2種以上を同時に使用することができる。

また、本発明の静電荷像現像用トナーにおいて用いることができる磁性体としては、従来磁性トナーの製造において使用されている強磁性の元素を含む合金、化合物等何れのものであってもよい。これら磁性体の例としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の酸化鉄または二価金属と酸化鉄との化合物、鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金、及びこれらの混合物があげられる。これらの磁性体は、平均粒径が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、更には $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度のものが好ましい。また、磁性体のトナー中の含有量は、上記のトナー用バインダー樹脂100質量部に対して、通常約20～200質量部、好ましくは40～150質量部である。また、トナーの飽和磁化としては、 $15 \sim 35 \text{ emu/g}$ （測定磁場 1 キロエルステッド）が好ましい。

本発明のトナーは、さらに必要に応じて従来からトナーの製造に使用されている滑剤、流動性改良剤、研磨剤、導電性付与剤、画像剥離防止剤等の公知の添加剤を含有していても良い。これら添加剤の例としては、滑剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ステアリン酸亜鉛などが、流動性改良剤としては、コロイダルシリカ、酸化アルミニウム、酸化チタンなどが、研磨剤としては酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム、タングステンカーバイド、炭酸カルシウムなどが、導電性付与剤としてはカーボンブラック、酸化スズなどが挙げられる。また、ポリビニリデンフルオライドなどのフッ素含有重合体の微粉末は、流動性、研磨性、帯電安定性などの点から好ましいものである。

本発明にかかるトナーは、従来から公知の方法を用いて製造すること

ができる。一般的には、前述したようなトナー構成材料を、ボールミル、ヘンシェルミキサーなどの混合機により充分混合した後、熱ロールニーダー、一軸あるいは二軸のエクストルーダーなどの熱混練機を用いてよく混練し、冷却固化後、ハンマーミルなどの粉砕機などを用いて機械的に粗粉砕し、次いでジェットミルなどにより微粉砕した後、分級する方法により製造するのが好ましい。しかし、トナーの製造法はこの方法に限られるものではなく、バインダー樹脂溶液中に他のトナー構成材料を分散した後、噴霧乾燥する方法、所謂マイクロカプセル法によりトナーを製造する方法など他の方法も任意に採用することができる。

本発明のトナーは、キャリアと混合して二成分または一・五成分現像剤としても用いることができるし、トナー中に磁性粉を含有させた磁性一成分現像剤、もしくはキャリアや磁性粉を使用しない非磁性一成分現像剤、あるいはマイクロトーニング現像剤として用いることができる。本発明のトナーが二成分または一・五成分現像剤として用いられる場合、キャリアとしては、従来公知のキャリアがいずれも使用できる。使用することができるキャリアとしては、例えば鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉のような磁性粉体やガラスビーズ等、あるいはこれらの表面を樹脂などで処理したものが挙げられる。キャリア表面を被覆する樹脂としては、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体、フッ素含有樹脂、シリコン含有樹脂、ポリアミド樹脂、アイオノマー樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂など、あるいはこれらの混合物が挙げられる。これらの中では、スペントトナーの形成が少ないため、フッ素含有樹脂、シリコン含有樹脂が特に好ましい。

本発明のトナーの重量平均粒子径は、 $10\mu\text{m}$ 以下であるが、 $3\sim 10\mu\text{m}$ であることが現像特性の面で好ましく、さらには $5\sim 10\mu\text{m}$ であることが現像特性の面で好ましい。トナーの重量平均粒子径は、 $10\mu\text{m}$ を越える場合、微細な画像を発現させることが難しくなる等、現像特性の面で好ましくない場合がある。なお、トナーの粒度分布測定は、

例えばコールターカウンターを用いて測定することができる。

本発明のトナーとしては、上記のポリエステル樹脂（a 1）とポリイソシアネート（d）とから得られるポリエステル樹脂（a 4）と、炭素数 6 ～ 7 5 0 の芳香族構造を有する置換基を有するワックス（c 2）とからなる静電荷像現像用電子写真トナーも好ましい態様の一つである。

ポリエステル樹脂（a 4）の製造方法や製造条件は、前記のポリエステル樹脂（a 1）～ポリエステル樹脂（a 3）とポリイソシアネート（d）とを接触、反応させる方法や条件に準じたものを採用することが出来る。上記のワックス（c 2）としては、ポリエチレンワックスとスチレン系化合物とから得られる変成ポリエチレンワックス（c 3）であることがより好ましい。また上記磁性体、荷電制御材、着色剤、他のワックス等の成分についても前記と同様に用いることが出来る。

本発明において、上記のワックス（c 1）は、例えばポリエステル樹脂中のカルボキシル基、水酸基、ポリイソシアネート（d）等と反応して骨格中に組み込まれたり、ポリエステル樹脂中に良分散していると考えられる。従って、本発明のトナー用バインダー樹脂やトナーは、他のワックス成分や他の添加剤の分散性が改良されるため、粉碎工程における生産性や、耐ブロッキング性、耐オフセット性に優れている。

本発明のトナー用バインダー樹脂のポリエステル構造部は、テレフタル酸骨格を主成分とするため、極性が高くなり着色剤の分散性、折り曲げ耐久性、紙との親和性などに非常に優れているが、疎水性のワックスとの相溶性には一般的に不利な構造となっている。しかしながら、本発明のトナー用バインダー樹脂やトナーは、前述した特定のワックス（c 1）を用いることで、ワックス導入によるトナー性能の向上効果を著しく高めることが出来、粉碎工程における生産性や、耐ブロッキング性、耐オフセット性と上記特性とを両立することが可能である。また、本発明のトナー用バインダー樹脂は、回収されたPETボトル等のポリエステルを原料として利用できるので、リサイクル社会にも貢献できる。このため、本発明の工業的価値は大きい。

実施例

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、以降「部」は、特に断わらない限り質量部を表す。

本発明におけるトナー用バインダー樹脂の分子量および分子量分布の測定は、GPCを用いて求めたものである。測定は、市販の単分散標準ポリスチレンを標準とし、以下の条件で行った。

GPC装置 ; 日本分光社製 JASCO TWINCLE HPLC

検出器 ; 昭和電工製 SHODEX RI-71S

溶 剤 ; テトラヒドロフラン

カラム ; 昭和電工製 KF-G 1本、KF-807L 3本、
KF800D 1本を直列連結して用いた。

流 速 ; 1.0 ml/分

試 料 ; 0.25 % THF 溶液

なお、測定の信憑性は上記の測定条件で行った NBS 706 ポリスチレン試料 ($M_w = 288,000$, $M_n = 137,000$, $M_w/M_n = 2.11$) の M_w/M_n が、 2.11 ± 0.10 となることにより確認し得る。

本発明におけるガラス転移点 (T_g) は、示差走査型熱量測定法 (DSC) に従い、DSC-20 (セイコー電子工業社製) によって測定した。試料約 10 mg を -20°C から 100°C まで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、得られたカーブのベースラインと吸熱ピークの傾線の交点より T_g を求める。この昇温測定の前に、一旦樹脂を 200°C 程度まで昇温し、5 分間保持した後、即座に常温 (25°C) まで降温する操作を行い、樹脂の熱履歴を統一することが望ましい。

本発明において、THF 不溶成分量と THF 可溶成分量は、以下のようにして求められる。約 2.5 g の樹脂と約 47.5 g の THF を用いて約 5 質量% の溶液を調製する。(以下、上記溶液の濃度を以下 "RC" と示す。RC は、上記の樹脂質量と THF 質量の精秤値から求められる

値である。) すなわち上記の混合物を $25 \pm 3^\circ\text{C}$ で 12 時間攪拌し、可溶成分を完全に溶解させる。次いで得られた溶液を 16 時間静置する。不溶部と上澄みとが分離した後、上澄み液を濃度分析のために分析する。

(以下、上澄み液の濃度を "SC" と示す。この値は上澄み液約 5 g を採取した精秤値と、 150°C で 1 時間乾燥してテトラヒドロフランを除去し、残った樹脂の質量の測定値から計算される。)

THF 不溶成分と THF 可溶成分の値は、RC 値と SC 値とから下記の式によって求められる。

$$\text{THF 可溶成分比率} = (\text{SC} / \text{RC}) \times 100 \quad (\%)$$

$$\text{THF 不溶成分比率} = [(\text{RC} - \text{SC}) / \text{RC}] \times 100 \quad (\%)$$

次に、該溶液から上澄み液をデカンテーションによって除き、残渣を THF で数回洗浄する。その残渣を減圧下、 40°C で乾燥して THF 不溶成分が得られる。

本発明における酸価は、樹脂 1 g を中和するために必要な水酸化カリウムの mg 数をいう。酸価の測定は、中和滴定法により求めた。試料 5 g をキシレン/ジメチルホルムアミド = 1/1 (重量質量比) の混合溶剤 50 cc に溶解させ、指示薬としてフェノールフタレイン/エタノール溶液を数滴加えた後、1/10 規定 KOH 水溶液で滴定を行った。試料溶液の色が無色から紫色に着色した点を終点とし、この際の滴定量と試料重量質量から酸価 (KOH mg/g) を算出した。

また、本発明における水酸基価の測定は、下記の酸無水物による逆滴定により行った。樹脂 2 g に、別途調製したフタル化試薬 (ピリジン 500 cc/フタル酸 70 g/イミダゾール 10 g の割合で調製) 5 cc を加え、溶解させた後、 100°C で 1 時間静置させる。その後、該樹脂溶液に水 1 cc、テトラヒドロフラン 70 cc、フェノールフタレイン/エタノール溶液を数滴加え、0.4 規定 NaOH 水溶液で滴定を行った。試料溶液の色が無色から紫色に着色した点を終点とし、この際の滴定量と試料質量から水酸基価 (KOH mg/g) を算出した。

また、以下に本発明で行ったトナーの評価方法を記載する。

① 定着性

市販の電子写真複写機を改造した複写機にて未定着画像を作成した後、この未定着画像を市販の複写機の定着部を改造した熱ローラー定着装置を用いて定着させた。熱ロールの定着速度は 300 mm/sec とし、熱ローラーの温度を 5°C ずつ変化させてトナーの定着を行った。得られた定着画像を砂消しゴム（トンボ鉛筆社製）により、 0.5 kgf の荷重をかけ、1.0回摩擦させ、この摩擦試験前後の画像濃度をマクベス式反射濃度計により測定した。各温度での画像濃度の変化率が70%以上となった最低の定着温度をもって最低定着温度とした。なお、ここに用いた熱ローラー定着装置はシリコンオイル供給機構を有しないものである。また、測定は、常温常圧（温度 22°C ，相対湿度 55% ）で実施した。

評価は、下記の基準に基づいて行った。

- | | | | | |
|---|---|---------------------|--------|------------------------------|
| 1 | ; | 最低定着温度 | \leq | 170°C |
| 2 | ; | 190°C | \geq | 最低定着温度 $> 170^\circ\text{C}$ |
| 3 | ; | 最低定着温度 | $>$ | 190°C |

② 耐オフセット性

耐オフセット性の評価は、上記最低定着温度の測定に準じて行った、すなわち、上記複写機にて未定着画像を作成した後、トナー像を転写して上述の熱ローラー定着装置により定着処理を行った。次いで白紙の転写紙を同様の条件下で当該熱ローラー定着装置に送って転写紙上にトナー汚れが生ずるか否かを目視観察する操作を行った。この際、前記熱ローラー定着装置の熱ローラーの設定温度を順次上昇させた状態で繰り返し、トナーによる汚れの生じた最低の設定温度をもってオフセット発生温度とした。また、環境条件は、常温常圧（温度 22°C ，相対湿度 55% ）とした。

評価は、下記の基準で行った。

- | | | | | |
|---|---|---------------------|--------|------------------------------------|
| 1 | ; | オフセット発生温度 | \geq | 240°C |
| 2 | ; | 240°C | $>$ | オフセット発生温度 $\geq 220^\circ\text{C}$ |
| 3 | ; | 220°C | $>$ | オフセット発生温度 |

③ 現像耐久性

市販の複写機（東芝製、プレシオ 5 5 6 0）により連続して 1 0 0, 0 0 0 枚にわたる実写テストを行った後、画像濃度、画質が劣化し始める枚数により、下記の基準で評価した。

- 1 : 7 万枚以上でも劣化しなかった。
- 2 : 5 万枚以上、7 万枚未満で劣化した。
- 3 : 5 万枚未満で劣化した。

④ 耐ブロッキング性（保存性）

温度 5 0 °C、相対湿度 5 0 % の環境条件下に 4 8 時間放置後、1 5 0 メッシュのふるいに 5 g のせ、パウダーテスター（細川粉体工学研究所）の加減抵抗機を目盛りを 3 にして、1 分間振動を加える。振動後の 1 5 0 メッシュのふるいの上に残った重量を測定し、残存重量比を求めた。評価は下記の基準に従って行った。

- 1 ; 2 0 % より小さい
- 2 ; 2 0 % 以上 3 5 % 以下
- 3 ; 3 5 % より大きい

まず、上記のポリエステル樹脂（a 3）を用いたトナー用バインダー樹脂およびトナーの実施態様について例示する。

（酸化変性ポリエチレンワックスの製造例）

本発明の酸化変性ポリエチレンワックスの製造は以下の方法で行った。メタロセン触媒で合成した $[\eta] = 0.22$ のワックス 8 0 0 g を攪拌機付反応器中で、1 6 0 °C の温度で熔融混合した後、攪拌しながら純酸素（市販の酸素）を 1 分間に 6 N リットルの速度で供給して 1 0 時間反応させた。COOH 基含有量で酸価 3 0 KOH mg / g、OH 基含有量として水酸基価 2 0 KOH mg / g を含有した $[\eta] = 0.15$ のポリエチレンワックス（C-1）を得た。

本発明のポリエステル樹脂およびウレタン変性ポリエステル樹脂の製

造は以下の方法で行った。ポリエステル樹脂 A-1 について具体的に例示する。A-2～A-6 及び B-1～B-5 は、表 1、表 2 に示した条件以外は同様の方法で製造した。結果を表 1、表 2 に示す。A-3 及び B-4 の製造に際し、PET にはリサイクル PET を使用した。

ポリエステル樹脂 (A-1) の製造例

5 リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、フレーク状のリサイクル PET (重量平均分子量：75000) を PET 中のエチレングリコールユニット単位で 50 mol%、アクトコール KB300 (三井武田ケミカル社製：ビスフェノール A 誘導体) 22 mol%、トリエチレングリコール 20 mol%、トリメチロールプロパン 8 mol%、テレフタル酸 36 mol%、ジブチル錫オキサイド 0.5 質量%、上記酸化変性ポリエチレンワックス (C-1) 3.0 質量%を仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら 240℃で解重合及び重縮合を行った。反応生成物の酸価が所定値に達したところでフラスコより抜き出し冷却、粉碎して樹脂 A-1 を得た。

表1

樹脂	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
PET (mol%)	50	—	25	62	50	62
PBT (mol%)	—	50	25	—	—	—
KB300 (mol%)	22	32	22	24	22	24
トリエチレングリコール (mol%)	20	10	20	4	20	4
トリメチロールプロパン (mol%)	8	8	8	10	8	10
テレフタル酸 (mol%)	36	36	36	18	36	18
安息香酸 (mol%)	—	—	—	18	—	18
イソデセニル無水コハク酸 (mol%)	—	—	—	10	—	10
WAX(質量%)	3	9	3	5	—	—

表2

樹脂	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
PET (mol%)	66.5	61	—	34	66.5
PBT (mol%)	—	—	67	33	—
KB300 (mol%)	28.5	26	33	28	28.5
トリエチレングリコール (mol%)	—	13	—	—	—
トリメチロールプロパン (mol%)	5	—	—	5	5
テレフタル酸 (mol%)	35.5	41	33	33	35.5
安息香酸 (mol%)	14	6	10	20	14
WAX(質量%)	1	3	5	1	—

以下に実施態様について実施例 1 を代表例として具体的に記述する。樹脂 2 ～ 5 について、即ち実施例 2 ～ 5 についても、表 3 に示した条件以外は実施例 1 と同様な操作を行って、樹脂及びトナーを得て評価を行った。これらについて、樹脂の配合比やトリレンジイソシアネート添加比、樹脂分析結果、トナー特性評価を実施例 1 と併せて表 3 に示す。

実施例 1

樹脂 (A) として樹脂 A-1 を 30 質量部、樹脂 (B) として樹脂 B-1 を 70 質量部及びトリレンジイソシアネート 2.0 質量部とを二軸押出機で混練反応し樹脂 1 を得た。得られた樹脂の T_g は 55.9℃であり、酸価は 18.6、GPC の M_w/M_n は 17.8、ピーク分子量は 7000 であった。

樹脂 1 を 100 質量部に対してカーボンブラック (MA-100・三菱化学社製) 6 質量部、帯電調整剤 (BONTRON E-84; オリエント化学工業社製) 1.5 質量部ヘンシェルミキサーにて分散混合した後、二軸押出機・PCM-30 (池貝鉄工社製) にて 120℃で熔融混練して塊状のトナー組成物を得た。このトナー組成物をハンマーミルにて粗粉碎した。さらに、ジェット粉碎機 (日本ニューマチック社製 IDS 2 型) にて微粉碎し、ついで気流分級して平均粒径 10 μm (5 μm 以下 3 質量%、20 μm 以上 2 質量%) のトナー微粉末を得た。次いで、上記トナー 100 質量部に対して、疎水性シリカ (R-972、アエロジル社製) を 0.5 質量部となる割合で外部から添加して、これをヘンシェルミキサーにより混合してトナーを得た。このトナー粒子を用いて、定着性、耐オフセット性、現像耐久性、耐ブロッキング性を調べた。

実施例 6

実施例 1 においてポリプロピレンワックス (ハイワックス NP 105; 三井化学社製) 3.0 質量部を加えてヘンシェルミキサーにて分散混合した後、二軸押出機・PCM-30 (池貝鉄工社製) にて 120℃で熔融混練して塊状のトナー組成物を得た以外は同様の方法でトナーを

製造した。結果を表 3 に示した。

表3

実施例No.		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
樹脂		樹脂1	樹脂2	樹脂3	樹脂4	樹脂5	樹脂1	樹脂1
樹脂A	種類	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-1	A-1
	(質量部)	30	40	30	30	100	30	30
樹脂B	種類	B-1	B-2	B-3	B-4	—	B-1	B-1
	種類	70	60	70	70	—	70	70
樹脂中のワックス(C-1)		有	有	有	有	有	有	有
トリレンジイソシアネート(質量部)		2.0	2.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
THF不溶成分(質量%)		12	11	16	14	10	12	12
T _g (°C)		55.9	51.8	50.3	52.5	53.4	55.9	55.9
酸価(KOHmg/g)		18.6	14.3	14.8	15.3	2	18.6	18.6
GPC	Mw/Mn	17.8	30.9	21.9	25.8	41.5	17.8	17.8
	ピーク分子量	7000	8000	8000	7000	9000	7000	7000
ワックス	種類	—	—	—	—	—	PP	PP
	添加量(質量%)	—	—	—	—	—	3	5
定着性		1	1	1	1	1	1	1
オフセット性		1	1	1	1	1	1	1
現像耐久性		1	1	1	1	2	2	2
耐ブロッキング性		1	1	1	1	1	1	1

実施例 7

実施例 6 においてポリプロピレンワックス（ハイワックス NP 105；三井化学社製）を 5.0 質量部に変更した以外は同様の方法でトナーを製造した。結果を表 3 に示した。

比較例 1

樹脂 (A) として樹脂 A-5（ワックス (C-1) 含有量：0 質量%) を 30 質量部、樹脂 (B) として樹脂 B-5（ワックス (C-1) 含有量：0 質量%) を 70 質量部及びトリレンジイソシアネート 2.0 質量部とを二軸押出機で混練反応し樹脂 6 を得た。得られた樹脂の T_g は 62.9°C であり、GPC の Mw/Mn は 20.9、ピーク分子量は 7000 であった。

樹脂 6 を 100 質量部に対してカーボンブラック（MA-100・三菱化学社製）6 質量部、帯電調整剤（BONTRON E-84；オリエント化学工業社製）1.5 質量部、酸化変性ポリエチレンワックス（C-1）3.0 質量部ヘンシェルミキサーにて分散混合した後、二軸押出機・PCM

ー 3 0（池貝鉄工社製）にて 1 2 0℃で熔融混練して塊状のトナー組成物を得た。このトナー組成物をハンマーミルにて粗粉碎した。さらに、ジェット粉碎機（日本ニューマチック社製 I D S 2 型）にて微粉碎し、ついで気流分級して平均粒径 1 0 μ m（5 μ m 以下 3 質量%、2 0 μ m 以上 2 質量%）のトナー微粉末を得た。次いで、上記トナー 1 0 0 質量部に対して、疎水性シリカ（R-972、アエロジル社製）を 0.5 質量部となる割合で外部から添加して、これをヘンシェルミキサーにより混合してトナーを得た。このトナー粒子を用いて、定着性、耐オフセット性、現像耐久性、耐ブロッキング性を調べた。結果を表 4 に示した。

比較例 2

比較例 1 において酸化変性ポリエチレンワックス（C-1）を 5.0 質量部に変更した以外は同様の方法でトナーを製造した。結果を表 4 に示した。

表 4

比較例No.		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
樹脂		樹脂6	樹脂6	樹脂6	樹脂7	樹脂8
樹脂A	種類	A-5	A-5	A-5	A-5	A-6
	(質量部)	30	30	30	40	100
樹脂B	種類	B-5	B-5	B-5	B-5	—
	(質量部)	70	70	70	60	—
樹脂中のワックス(C-1)		無	無	無	無	無
トリレンジイソシアネート(質量部)		2.0	2.0	2.0	2.4	1.8
THF不溶成分(質量部)		10	10	10	8	5
T _g (°C)		62.9	62.9	62.9	61.6	56.5
酸価 (KOHmg/g)		17.8	17.8	17.8	15.6	2.0
GPC	Mw/Mn	20.9	20.9	20.9	32.9	43.8
	ピーク分子量	7000	7000	7000	8000	9000
ワックス	種類	C-1	C-1	C-1+PP	C-1	C-1
	添加量(質量%)	3	5	3+3	3	3
定着性		1	1	1	1	2
オフセット性		1	1	1	1	1
現像耐久性		2	3	3	2	2
耐ブロッキング性		2	3	3	2	2

比較例 3

比較例 1 においてポリプロピレンワックス（ハイワックス NP 1 0 5；三井化学社製）3.0 質量部を加えてヘンシェルミキサーにて分散

混合した後、二軸押出機・PCM-30（池貝鉄工社製）にて120℃で熔融混練して塊状のトナー組成物を得た以外は同様の方法でトナーを製造した。結果を表4に示した。

比較例4

樹脂（A）として樹脂A-5を40質量部、樹脂（B）として樹脂B-5を60質量部及びトリレンジイソシアネート2.4質量部とを二軸押出機で混練反応し樹脂7を得た。得られた樹脂のT_gは61.6℃であり、GPCのM_w/M_nは32.9、ピーク分子量は8000であった。更に、上記樹脂7を用いた以外は比較例1と同様の方法でトナーを製造した。結果を表4に示した。

比較例5

樹脂（A）として樹脂A-6を100質量部及びトリレンジイソシアネート1.8質量部とを二軸押出機で混練反応し樹脂8を得た。得られた樹脂のT_gは59.5℃であり、GPCのM_w/M_nは43.8、ピーク分子量は9000であった。更に上記の樹脂8を用いた以外は、比較例1と同様の方法でトナーを製造した。結果を表4に示した。

続いて、上記のポリエステル樹脂（a1）とワックス（b3）とポリイソシアネート（d）とから得られる樹脂を用いたトナー用バインダー樹脂およびトナーの実施態様を以下に例示する。

本発明のポリエステル樹脂およびウレタン変性ポリエステル樹脂の製造は以下の方法で行った。ポリエステル樹脂A-11について具体的に例示する。A-12とA-13及びB-11とB-12は、表5に記載の条件以外は樹脂A-11と同様の方法で製造した。結果を、A-11と併せて表5に示す。A-12及びB-12の製造に際し、PETはリサイクルPETを使用した。

（ポリエステル樹脂（A-11）の製造例）

5リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導

入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、フレーク状のリサイクルPET（重量平均分子量：75000）をPET中のエチレングリコールユニット単位で50mol%、アクトコールKB300（三井武田ケミカル社製）22mol%、トリエチレングリコール21mol%、トリメチロールプロパン7mol%、テレフタル酸36mol%、ジブチル錫オキサイド0.5質量%を仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら240℃で解重合及び重縮合を行った。反応生成物の酸価が所定値に達したところでフラスコより抜き出し冷却、粉碎してポリエステル樹脂A-11を得た。

表5

樹脂	A-11	A-12	A-13	B-11	B-12
PET (mol%)	50	25	59	66.5	34
PBT (mol%)	—	25	—	—	33
KB300 (mol%)	22	22	25	28.5	28
トリエチレングリコール (mol%)	21	20	6	—	—
トリメチロールプロパン (mol%)	7	8	10	5	5
テレフタル酸 (mol%)	36	36	21	35.5	33
安息香酸 (mol%)	—	—	15	14	20
イソデセニル無水コハク酸 (mol%)	—	—	6	—	—

以下に実施態様について実施例8を代表例として具体的に記述する。樹脂12～17について、即ち実施例9～14についても表6、表7に記載の条件以外は実施例8と同様な操作を行って樹脂及びトナーを得て評価を行った。これらについて、樹脂の配合比やトリレンジイソシアネート添加比、樹脂分析結果、トナー特性評価を実施例8と併せて表6、表7に示す。

実施例8

樹脂（A）として樹脂A-11を40質量部、樹脂（B）として樹脂B-11を60質量部、酸化変性ポリエチレンワックス（C-1）を3.0質量部及びトリレンジイソシアネート2.4質量部とを二軸押出機で混練反応し樹脂11を得た。得られた樹脂のT_gは58.4℃であり、酸価は15.8、GPCのM_w/M_nは44.7、ピーク分子量は70

00であった。

樹脂11を100質量部に対してカーボンブラック（MA-100・三菱化学社製）6質量部、帯電調整剤（BONTRON E-84；オリエント化学工業社製）1.5質量部ヘンシエルミキサーにて分散混合した後、二軸押出機・PCM-30（池貝鉄工社製）にて120℃で熔融混練して塊状のトナー組成物を得た。このトナー組成物をハンマーミルにて粗粉碎した。さらに、ジェット粉碎機（日本ニューマチック社製IDS2型）にて微粉碎し、ついで気流分級して平均粒径10 μ m（5 μ m以下3質量%、20 μ m以上2質量%）のトナー微粉末を得た。次いで、上記トナー100質量部に対して、疎水性シリカ（R-972、アエロジル社製）を0.5質量部となる割合で外部から添加して、これをヘンシエルミキサーにより混合してトナーを得た。このトナー粒子を用いて、定着性、耐オフセット性、現像耐久性、耐ブロッキング性を調べた。

表6

実施例No.		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
樹脂		樹脂11	樹脂12	樹脂13	樹脂14	樹脂15
樹脂A	種類	A-11	A-11	A-12	A-13	A-11
	(質量部)	40	30	40	100	40
樹脂B	種類	B-11	B-11	B-12		B-11
	(質量部)	60	70	60		60
トリレンジイソシアネート(質量部)		2.4	2.1	2.4	2.1	2.3
ウレタン反応 時添加条件	ワックス種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
	添加量(質量%)	3	3	3	3	1
THF不溶成分(質量%)		12	14	12	8	10
T _g (℃)		58.4	58.9	50.7	60.2	60.1
酸価(KOHmg/g)		15.8	18.2	11.4	2	15.5
GPC	Mw/Mn	44.7	19.5	30.8	38	38.3
	ピーク分子量	7000	7000	7000	9000	7000
トナー混練時 添加条件	ワックス種類	—	—	—	—	—
	添加量(質量%)	—	—	—	—	—
定着性		1	1	1	1	1
オフセット性		1	1	1	1	1
現像耐久性		1	1	1	2	1
耐ブロッキング性		1	1	1	1	1

実施例15

実施例8においてポリプロピレンワックス（ハイワックスNP105；三井化学社製）3.0質量部を加えてヘンシエルミキサーにて分散混合

した後、二軸押出機・PCM-30（池貝鉄工社製）にて120℃で熔融混練して塊状のトナー組成物を得た以外は同様の方法でトナーを製造した。結果を表7に示した。

実施例16

実施例15においてポリプロピレンワックス（ハイワックスNP105；三井化学社製）を5.0質量部に変更した以外は同様の方法でトナーを製造した。結果を表7に示した。

表7

実施例No.		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
樹脂		樹脂16	樹脂17	樹脂11	樹脂11
樹脂A	種類	A-11	A-11	A-11	A-11
	(質量部)	40	40	40	40
樹脂B	種類	B-11	B-11	B-11	B-11
	(質量部)	60	60	60	60
トリレンジイソシアネート(質量部)		2.6	2.7	2.4	2.4
ウレタン反応時添加条件	ワックス種類	C-1	C-1	C-1	C-1
	添加量(質量%)	10	15	3	3
THF不溶成分(質量%)		20	25	12	12
T _g (°C)		52.9	48.6	58.4	58.4
酸価 (KOHmg/g)		16.3	16.8	15.8	15.8
GPC	Mw/Mn	21.5	14.8	44.7	44.7
	ピーク分子量	8000	8000	7000	7000
トナー混練時添加条件	ワックス種類	—	—	PP	PP
	添加量(質量%)	—	—	3	5
定着性		1	1	1	1
オフセット性		1	1	1	1
現像耐久性		1	1	1	1
耐ブロッキング性		2	2	1	1

比較例6

樹脂（A）として樹脂A-11を40質量部、樹脂（B）として樹脂B-11を60質量部及びトリレンジイソシアネート2.3質量部とを二軸押出機で混練反応し樹脂18を得た。得られた樹脂のT_gは61.4℃であり、酸価は15.4、GPCのMw/Mnは42.5、ピーク分子量は7000であった。

樹脂18を100質量部に対してカーボンブラック（MA-100・三菱化学社製）6質量部、帯電調整剤（BONTRON E-84；オリエント化学工業社製）1.5質量部、酸化変性ワックス（C-1）1.0質量部へ

ンシエルミキサーにて分散混合した後、二軸押出機・PCM-30（池貝鉄工社製）にて120℃で熔融混練して塊状のトナー組成物を得た。このトナー組成物をハンマーミルにて粗粉碎した。さらに、ジェット粉碎機（日本ニューマチック社製IDS2型）にて微粉碎し、ついで気流分級して平均粒径10 μ m（5 μ m以下3質量%、20 μ m以上2質量%）のトナー微粉末を得た。次いで、上記トナー100質量部に対して、疎水性シリカ（R-972、アエロジル社製）を0.5質量部となる割合で外部から添加して、これをヘンシエルミキサーにより混合してトナーを得た。このトナー粒子を用いて、定着性、耐オフセット性、現像耐久性、耐ブロッキング性を調べた。結果を表8に示した。

比較例 7

比較例6において酸化変性ポリエチレンワックス（C-1）を3.0質量部に変更した以外は同様の方法でトナーを製造した。結果を表8に示した。

表8

比較例No.		比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
樹脂		樹脂18	樹脂18	樹脂18	樹脂18	樹脂18
樹脂A	種類	A-11	A-11	A-11	A-11	A-11
	(質量部)	40	40	40	40	40
樹脂B	種類	B-11	B-11	B-11	B-11	B-11
	(質量部)	60	60	60	60	60
トリレンジイソシアネート(質量部)		2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
ウレタン反応時添加条件	ワックス種類	—	—	—	—	—
	添加量(質量%)	—	—	—	—	—
THF不溶成分(質量%)		9	9	9	9	9
Tg(°C)		61.4	61.4	61.4	61.4	61.4
酸価(KOHmg/g)		15.4	15.4	15.4	15.4	15.4
GPC	Mw/Mn	42.5	42.5	42.5	42.5	42.5
	ピーク分子量	7000	7000	7000	7000	7000
トナー混練時添加条件	ワックス種類	C-1	C-1	C-1	C-1	PP+C-1
	添加量(質量%)	1	3	10	15	3+3
定着性		2	1	1	1	1
オフセット性		2	1	1	1	1
現像耐久性		1	2	3	3	3
耐ブロッキング性		1	2	3	3	2

比較例 8

比較例6において酸化変性ポリエチレンワックス（C-1）を10.

0 質量部に変更した以外は同様の方法でトナーを製造した。結果を表 8 に示した。

比較例 9

比較例 6 において酸化変性ポリエチレンワックス (C - 1) を 15.0 質量部に変更した以外は同様の方法でトナーを製造した。結果を表 8 に示した。

比較例 10

比較例 6 においてポリプロピレンワックス (ハイワックス NP 105 ; 三井化学社製) 3.0 質量部を加えてヘンシェルミキサーにて分散混合した後、二軸押出機・PCM-30 (池貝鉄工社製) にて 120℃ で熔融混練して塊状のトナー組成物を得た以外は同様の方法でトナーを製造した。結果を表 8 に示した。

次いで、芳香族構造を有する置換基を有するワックス (c 2) を用いて得られる樹脂を用いたトナー用バインダー樹脂およびトナーの実施態様について以下に例示する。

(芳香族構造置換基を有するワックスの製造例)

フィッシャートロプシュ法で製造した $[\eta] = 0.05$ 、密度 $= 951 \text{ kg/m}^3$ のポリエチレンワックス (C - 11) 1000 g を 160℃ にて熔融し、スチレン 708 g、ジ - t - ブチルパーオキシド 110 g を別々の導管より 8 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 160℃ で 1 時間反応を続けた後、揮発分を除去するために 10 mmHg の真空下、160℃ 1 時間脱気し、グラフト変性ワックス (C - 12) を得た。得られたグラフト変性ワックス (C - 12) の針入度は 1 dmm 以下であり、140℃ での熔融粘度は 200 mPa · S、密度は 981 kg/m³ であった。

本発明のポリエステル樹脂およびウレタン変性ポリエステル樹脂の製造は以下の方法で行った。ポリエステル樹脂 A - 21 について具体的に例示する。A - 22、B - 21 は、表 9 に記載の条件以外は樹脂 A - 2

1と同様の方法で製造した。結果を、A-21と併せて表9に示す。A-22の製造に際し、PETにはリサイクルPETを使用した。

ポリエステル樹脂（A-21）の製造例

5リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、フレーク状のリサイクルPET（重量平均分子量：75000）をPET中のエチレングリコールユニット単位で50mol%、アクトコールKB300（三井武田ケミカル社製）22mol%、トリエチレングリコール20mol%、トリメチロールプロパン8mol%、テレフタル酸36mol%、ジブチル錫オキサイド0.5重量%を仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら240℃で解重合及び重縮合を行った。反応生成物の酸価が所定値に達したところでフラスコより抜き出し冷却、粉碎して樹脂A-21を得た。

表9

樹脂	A-21	A-22	B-21
PET (mol%)	50	59	66.5
KB300 (mol%)	22	25	28.5
ジエチレングリコール (mol%)	—	—	—
トリエチレングリコール (mol%)	20	6	—
トリメチロールプロパン (mol%)	8	10	5
テレフタル酸 (mol%)	36	21	35.5
イソフタル酸 (mol%)	—	—	—
安息香酸 (mol%)	—	15	14
イソデセニル無水コハク酸 (mol%)	—	6	—

以下に実施態様について実施例17を代表例として具体的に記述する。樹脂22～23について、即ち実施例18～21についても、表10、表11に示した条件以外は、実施例17と同様な操作を行って樹脂及びトナーを得て評価を行った。これらについて、樹脂の配合比やトリレンジイソシアネート添加比、樹脂分析結果、トナー特性評価を実施例17と併せて表10、表11に示す。

実施例17

樹脂（A）として樹脂A-21を30質量部、樹脂（B）として樹脂B-21を70質量部及びトリレンジイソシアネート2.1質量部とを二軸押出機で混練反応し樹脂21を得た。得られた樹脂のTgは62.

3℃であり、酸価は17.8、GPCの M_w/M_n は22.6、ピーク分子量は7000であった。

樹脂21を100質量部に対してカーボンブラック（MA-100・三菱化学社製）6質量部、帯電調整剤（BONTRON E-84；オリエント化学工業社製）1.5質量部、2.0質量部、グラフト変性ワックス（C-12）を3.0質量部ヘンシエルミキサーにて分散混合した後、二軸押出機・PCM-30（池貝鉄工社製）にて120℃で熔融混練して塊状のトナー組成物を得た。このトナー組成物をハンマーミルにて粗粉碎した。さらに、ジェット粉碎機（日本ニューマチック社製IDS2型）にて微粉碎し、ついで気流分級して平均粒径 $10\mu m$ （ $5\mu m$ 以下3重量%、 $20\mu m$ 以上2重量%）のトナー微粉末を得た。次いで、上記トナー100質量部に対して、疎水性シリカ（R-972、アエロジル社製）を0.5質量部となる割合で外部から添加して、これをヘンシエルミキサーにより混合してトナーを得た。このトナー粒子を用いて、定着性、耐オフセット性、現像耐久性、耐ブロッキング性を調べた。

表10

実施例No.		実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
樹脂		樹脂21	樹脂22	樹脂23	樹脂24
樹脂A	種類	A-21	A-22	A-21	A-21
	(質量部)	30	100	40	30
樹脂B	種類	B-21	—	B-21	B-21
	(質量部)	70	—	60	70
トリレンジイソシアネート(質量部)		2.1	2.0	2.4	2.1
THF不溶部(質量%)		10	5	8	10
$T_g(^{\circ}C)$		62.3	61.2	61.0	62.3
酸価 (KOHmg/g)		17.8	1.8	15.3	17.8
GPC	M_w/M_n	22.6	37.2	42.5	22.6
	ピーク分子量	7000	7000	7000	7000
添加ワックス	ワックス種	C-12	C-12	C-12	C-12
	添加量(質量%)	3	3	3	1
	添加時期	3	3	3	3
定着性		1	1	1	2
オフセット性		1	1	1	1
現像耐久性		1	2	1	1
耐ブロッキング性		1	1	1	1

グラフト変性ポリエチレンワックスの添加時期

- 1；樹脂製造後に添加
2；ウレタン反応時に添加
3；トナー製造時に添加

実施例 17 においてグラフト変性ワックス (C-12) の添加方法を以下のように変更した以外は同様の方法でトナーを製造した。すなわち、樹脂 A-21 を 30 質量部、樹脂 B-21 を 70 質量部、グラフト変性ポリエチレンワックス (C-12) を 3.0 質量部とをキシレン 100 部に均一状態に溶解混合し、180℃、20mmHg で脱溶剤した。脱溶剤して得られた樹脂混合物 100 質量部とトリレンジイソシアネート 2.0 質量部とを二軸押出機で混練反応し樹脂 24 を得た。得られた樹脂の Tg は 56.9℃であり、酸価は 17.3、GPC の Mw/Mn は 23.7、ピーク分子量は 7000 であった。結果を表 11 に示した。

表11

実施例No.		実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
樹脂		樹脂25	樹脂26	樹脂27	樹脂28
樹脂A	種類	A-21	A-21	A-21	A-21
	(質量部)	30	30	30	30
樹脂B	種類	B-21	B-21	B-21	B-21
	(質量部)	70	70	70	70
トリレンジイソシアネート(質量部)		2.1	2.0	2.1	2.1
THF不溶部(質量%)		10	12	12	15
Tg(℃)		62.3	56.9	57.8	62.3
酸価 (KOHmg/g)		17.8	17.3	16.8	17.8
GPC	Mw/Mn	22.6	23.7	21.4	22.6
	ピーク分子量	7000	7000	7000	7000
添加ワックス	ワックス種	C-12	C-12	C-12	C-12+PP
	添加量(質量%)	10	3	3	3+3
	添加時期	3	1	2	3
定着性		1	1	1	1
オフセット性		1	1	1	1
現像耐久性		2	1	1	1
耐ブロッキング性		2	1	1	1

グラフト変性ポリエチレンワックスの添加時期

- 1; 樹脂製造後に添加
2; ウレタン反応時に添加
3; トナー製造時に添加

実施例 23

実施例 17 においてグラフト変性ワックス (C-12) の添加方法を以下のように変更した以外は同様の方法でトナーを製造した。すなわち、樹脂 A-21 を 30 質量部、樹脂 B-21 を 70 質量部及びトリレンジイソシアネート 2.1 質量部とを二軸押出機で混練反応する際にグラフト変性ワックス (C-12) を 3.0 質量部添加し、樹脂混合物 (樹脂 25) を得た。得られた樹脂の Tg は 57.8℃であり、酸価は 16.

8、GPCの M_w/M_n は21.4、ピーク分子量は7000であった。結果を表11に示した。

実施例24

実施例17においてポリプロピレンワックス（ハイワックスNP105；三井化学製）3.0質量部を加えてヘンシェルミキサーにて分散混合した後、二軸押出機・PCM-30（池貝鉄工社製）にて120℃で溶融混練して塊状のトナー組成物を得た以外は同様の方法でトナーを製造した。結果を表11に示した。

比較例11

グラフト変性ワックス（C-12）の代わりにポリエチレンワックス（C-11）3.0質量部を用いた以外は実施例17と同様の方法でトナーを製造した。結果を表12に示した。

比較例12

グラフト変性ワックス（C-12）の代わりにポリエチレンワックス（C-11）3.0質量部を用いた以外は実施例18と同様の方法でトナーを製造した。結果を表12に示した。

比較例13

グラフト変性ワックス（C-12）の代わりにポリエチレンワックス（C-11）3.0質量部を用いた以外は実施例20と同様の方法でトナーを製造した。結果を表12に示した。

比較例14

グラフト変性ワックス（C-12）の代わりにポリエチレンワックス（C-11）3.0質量部を用いた以外は実施例21と同様の方法でトナーを製造した。結果を表12に示した。

比較例15

グラフト変性ワックス（C-12）の代わりにポリエチレンワックス（C-11）3.0質量部を用いて樹脂26を得た以外は実施例22と同様の方法でトナーを製造した。結果を表12に示した。得られた樹脂26の T_g は58.2℃であり、酸価は16.9、GPCの M_w/M_n

は 23.1、ピーク分子量は 7000 であった。

比較例 16

グラフト変性ワックス (C-12) の代わりにポリエチレンワックス (C-11) 3.0 質量部を用いて樹脂 27 を得た以外は実施例 23 と同様の方法でトナーを製造した。結果を表 12 に示した。得られた樹脂 27 の T_g は 58.8℃であり、酸価は 17.1、GPC の M_w/M_n は 22.8、ピーク分子量は 7000 であった。

比較例 17

グラフト変性ワックス (C-12) の代わりにポリエチレンワックス (C-11) 3.0 質量部を用いた以外は実施例 24 と同様の方法でトナーを製造した。結果を表 12 に示した。

表12

比較例No.		比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17
樹脂		樹脂21	樹脂22	樹脂21	樹脂21	樹脂26	樹脂27	樹脂21
樹脂A	種類	A-21	A-22	A-21	A-21	A-21	A-21	A-21
	(質量部)	30	100	30	30	30	30	30
樹脂B	種類	B-21	—	B-21	B-21	B-21	B-21	B-21
	(質量部)	70	—	70	70	70	70	70
トリレンジイソシアネート(質量部)		2.1	2.0	2.1	2.1	2.0	2.1	2.1
THF不溶部(質量%)		10	5	10	10	13	13	10
T_g (℃)		62.3	61.2	62.3	62.3	58.2	58.8	62.3
酸価 (KOHmg/g)		17.8	1.8	17.8	17.8	16.9	17.1	17.8
GPC	M_w/M_n	22.6	37.2	22.6	22.6	23.1	22.8	22.6
	ピーク分子量	7000	7000	7000	7000	7000	7000	7000
添加ワックス	ワックス種	C-11	C-11	C-11	C-11	C-11	C-11	C-11+PP
	添加量(質量%)	3	3	1	10	3	3	3+3
	添加時期	3	3	3	3	1	2	3
定着性		1	1	2	1	1	1	1
オフセット性		1	1	2	1	1	1	1
現像耐久性		2	3	1	3	2	2	3
耐ブロッキング性		2	2	1	3	2	2	2

グラフト変性ポリエチレンワックスの添加時期

- 1; 樹脂製造後に添加
2; ウレタン反応時に添加
3; トナー製造時に添加

この発明のトナー用バインダー樹脂およびトナーは、上述のように構成されており、定着性、耐オフセット性、現像耐久性に優れている。

したがって、この発明のトナー用バインダー樹脂およびトナーによれば、複写機およびプリンターの高速化、低温定着化など、近年高まっている要求に充分に対応することができる。

請 求 の 範 囲

1, ポリエチレンテレフタレート (PET) および／またはポリブチレンテレフタレート (PBT) と、

多価カルボン酸と、

多価アルコールと、

炭素数 6 ～ 750 の芳香族構造を有する置換基、水酸基、カルボキシル基から選ばれる基を有するワックス (c1) と、

ポリイソシアネート (d)

とから得られるトナー用バインダー樹脂。

2, ワックス (c1) が、ポリエチレンワックスとスチレン系化合物とから得られる変成ポリエチレンワックス (c3) であることを特徴とする請求項 1 記載のトナー用バインダー樹脂。

3, ワックス (c1) が、水酸基および／またはカルボキシル基を有するワックス (c4) であることを特徴とする請求項 1 記載のトナー用バインダー樹脂。

4, 下記 (I) の要件を満たすポリエステル樹脂 (a3) と、

ポリイソシアネート (d)

とから得られることを特徴とする請求項 1 記載のトナー用バインダー樹脂。

(I) ポリエステル樹脂 (a3) は、ポリエチレンテレフタレート (PET) および／またはポリブチレンテレフタレート (PBT) と、

多価カルボン酸と、

多価アルコールと、

水酸基および／またはカルボキシル基を有するワックス (c4) とから得られるポリエステル樹脂である。

5, 少なくとも下記 (II) の要件を満たすポリエステル樹脂 (a4)

と、

炭素数 6 ～ 750 の芳香族構造を有する置換基を有するワックス (c2)

とからなる静電荷像現像用電子写真トナー。

(I I) ポリエステル樹脂 (a 4) は、ポリエチレンテレフタレート (PET) および／またはポリブチレンテレフタレート (PBT) と、
多価カルボン酸と、

多価アルコールと、

とからなるポリエステル樹脂 (a 1) と、

ポリイソシアネート (d)

とから得られるポリエステル樹脂である。

6, 請求項 1 に記載のトナー用バインダー樹脂を含む静電荷像現像用電子写真トナー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03G9/087, C08G18/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03G9/087, C08G18/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-186722 A (Canon Inc.), 14 July, 1998 (14.07.98), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2000-258953 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 22 September, 2000 (22.09.00), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 4-226472 A (Minolta Camera Co., Ltd.), 17 August, 1992 (17.08.92), Full text & US 5958641 A	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
10 March, 2004 (10.03.04)

Date of mailing of the international search report
13 April, 2004 (13.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15087

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-123033 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 April, 2002 (26.04.02), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 4-301853 A (Canon Inc.), 26 October, 1992 (26.10.92), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 6-258868 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 16 September, 1994 (16.09.94), Full text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03G 9/087Int. Cl⁷ C08G 18/66

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03G 9/087Int. Cl⁷ C08G 18/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-186722 A (キヤノン株式会社) 1998. 07. 14、全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-258953 A (三洋化成工業株式会社) 2000. 09. 22、全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 4-226472 A (ミノルタカメラ株式会社) 1992. 08. 17、全文 & US 5958641 A	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 03. 04

国際調査報告の発送日

13. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

浅野 美奈

2H

9312

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-123033 A (松下電器産業株式会社) 2002.04.26、全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 4-301853 A (キヤノン株式会社) 1992.10.26、全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 6-258868 A (三井化成工業株式会社) 1994.09.16、全文 (ファミリーなし)	1-6